

Japanese patent publication No. 39-14092 (Reference 3) is directed to an apparatus for introducing a liquid into a thermoplastic resin. As shown in Fig. 1, an apparatus includes an extruder 10, and injectors 34 for supplying a forming agent into the resin. The extruder 10 includes: a hopper 11 for receiving particles of a thermoplastic resin; a body including portions 12, 12a, and 12b; a cylindrical chamber 14 formed in the body; and a screw 15 disposed within the chamber 14. As shown in Fig. 2, the injector includes a spring 97 urging a valve body 60 to its closed position. A foaming agent is supplied into the injector through a conduit 86 and is injected through an orifice 56 when the pressure of the forming agent is greater than the spring force of the spring 97.

25 N 181 ①、②  
(25 N 102)  
(25 N 12)  
(72 B 321)

# 特 許 公 報

特 許 出 願 公 告  
昭 39-14092  
公 告 昭 39, 7, 20  
(全 8 頁)

液状物質を熱可塑性樹脂中に分散した分散体の製造  
方法ならびに装置

特 願 昭 36-4 7 3 4 2  
出 願 日 昭 36.12.28  
優先権主張 1961. 6. 2 (アメリカ国)  
発 明 者 アーダシヤス、アグエデイス、アイカニ  
ア  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州ウ  
ルブラハム、ストーンヒルロード 880  
同 エドガー、アーウィン、ハーディ  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州ロン  
グメドウ、アーリントンロード 99  
出 願 人 モンサント、ケミカル、コンパニー  
アメリカ合衆国ミズーリ州セントルイス、  
ノースリンドバーグ、パールバード 800  
代 表 者 ジュー、ラッセル、ウィルソン  
代 理 人 弁理士 浅村成久 外 3 名

## 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明に関する部分的に切断された側面図、  
第 2 図は第 1 図に示された液体噴射装置の部分的に切断  
した拡大図、第 3 図は第 2 図に説明した一般的形式の液  
体の噴射装置に使用する改良型ノズルを部分的に切断し  
た図である。

## 発明の詳細な説明

本発明は液状物質を熱可塑性樹脂中へ混合するための  
方法と装置に関するものである。特に本発明は、熱可塑  
性樹脂中へ常態で液状の発泡剤を混入すると同時に、得  
られた発泡性樹脂組成物を押出す方法と装置に関するも  
のである。

大部分の熱可塑性樹脂は、それらの実用される形に生  
産されるに先立つて可塑剤、染料、酸化防止剤、着火防  
止剤、発泡剤等と混合される。実質にかかる樹脂組成物  
を造るに当っては、成分を混合し次いでそれらを押出器  
を通して流す、この押出器の中で樹脂は融解し、他の  
成分はこの融解した樹脂を通して均一に分散される。こ  
の方法は熱可塑性樹脂中へ液状物質を混合するためには  
充分入れられない。何となれば液体は押出器中へ樹脂  
の粒子を効率良く送り込むことを妨る傾向があるからで  
ある。

押出器内の融解した熱可塑性樹脂中へ液状物質を噴射  
することによつて上記の困難を克服することが提案され  
た。この提案は少くとも 2 つの理由のため広く成功し

なかつた。第一に融解した熱可塑性樹脂中へ噴射される  
液状物質は均一に分散されないことである。第二に熱可  
塑性樹脂は、そこを通過する液状物質が押出器の中へ噴射さ  
れる開口を塞く傾向があることである。

本発明の目的は押出器内で融解した熱可塑性樹脂中  
へ液状物質を噴射し得る所の押出器と噴射装置との新し  
い組合せを包含している。使用する噴射装置は、そこ  
を通過する液体が樹脂中へ噴射されるオリフィス中へ融解  
した樹脂が流れ込むことを防ぐような構造とされている。

図は本発明を具体的に説明して、液状発泡剤は融  
解した樹脂中へ噴射され、得られた組成物は吹込発泡樹  
脂フィルムとして押出される。

第 1 図によれば、本装置は送込用ホッパー 11 を含む  
押出器 10、ボルト (示されていない) によつて一緒に  
保持されている部分 12、12 a、12 b を含む胴体、  
胴体内にある円筒室 14 とスクリー 15 とから成る。  
説明したように、押出器 10 は 3 つの機能帯即ち A、  
B、C で示された樹脂帯と A、B、C で示された噴射体と O 帯で  
示された加熱冷却帯に分れる。

A 帯にはそこを通過する熱伝導液が図示されていない装  
置で循環し得る室 20 を含む胴体部分 12 がある。スク  
リー 15 は、左から右に巻いているらせん形の提状部  
分 16 と 18 において最大に達するまで一様に直径が増  
加する軸となつてゐる。

B 帯においてスクリー 15 は一定の径の軸をもつ、  
液体噴射器の列 34-34 は放射状に胴体部分 12 b の  
周りに配置されインサート (挿入部材) 13-13 の内  
に据付けられている。液体噴射器 34-34 の詳細構造  
は第 2 図に説明される。B 帯にはまた室 24 があつて、  
ここを通過する熱伝導液が図示されていない装置によつて  
循環される。

O 帯においては、スクリー 15 は一定の径の軸を持  
つように示されているが、実際には O 帯の前方の部分  
(即ち B 帯に隣接している) においてスクリー 15 の軸  
の直径は B 帯の軸の直径よりもわずかに大きく、その径  
は O 帯の後部において減少していることが望ましい。胴  
体部分 12 b には 2 つの分離した室 38 および 38 a が  
あつて、これらを通して熱伝導液が図示されていない装  
置によつて循環される。

普通の構造をもつたブローフィルムダイ (blow film  
die) 40 が胴体部分 12 b の入口に接続されているが  
図示されていない。ダイ 40 は環状の通路 41 とその中  
心に置かれたマンドレル 42 と見え、このマンドレルに

は空気通路 43 がある。空気吹込管 44 は通路 43 へ空気を送るために付いている。

第 1 図および第 2 図に示されたように、各液体噴射器 34-34 にはノズル 50 およびノズルホルダー 80 があり、これらはキャップナット 70 によつて固有の機械的關係に保たれている。キャップナット 70 は本体部分 12b のインサート 13 の中にある凹所にボルト 72-72 によつてしっかりと納められ、難ぎ輪 74 中にあるねじ止めたタブを通つて延長している。通常なガasket (図示されていない) が液体を密封するようにインサート 13 の中にある凹所に入れられている。ノズル 50 はキャップナット 70 の中に、内部のシート 71 の上にあるシヨルダー 59 によつて支えられている。ノズルホルダー 80 の本体構成部分 81 は、その面 82 が定められた位置にノズル 50 を押しやるように、キャップナット 70 中におちて止められている。本体構成部分 81 の面 82 とノズル 50 の面 57 とは、その間にガasket が不必要なように密接している。

ノズル 50 は面 51 (室 14 の壁の肝要な部分である) を含み、液体室 52 はパルプシート 54 の中に終つている。排出オリフィス 56 はノズル 50 の室 52 と排出器の室 14 の間の連絡を行う。液体通路 58 は室 52 へ液体を誘導するためにノズル 50 の中に含まれる。

1 個のパルプが (開放した状態で示されている) 室 52 の中にあつて、本体部分 60、軸 62、円錐面 63、円筒形の延長部分 64、円錐台形パルプ面 66 および円筒形の止め金 68 を包含している。本体部分 60 は室 52 の上部の領域を移動してしかも密閉できるようにつくられている。同様にパルプ面 66 は、パルプ 60 が閉塞位置に落ちた時に室 52 の下部が密閉されるように密に造られている。

ノズルホルダー 80 は本体部分 81、伸縮する圧縮キャップ 100 およびポンネット 106 から成る。本体部分 81 は液体通路 84 を含み、この液体通路はノズル 50 の液体通路 58 と連絡してシート 85 に終つている。また液体通路 84 と連絡して、円錐面 87 に終つている高圧液体系統 86 がある。面 87 はワシヤ 8-8 およびねじ止めたキャップ 89 によつてシート 85 と密封された関係で押しつけられている。本体部分 81 はまた、その中にスピンドル 84 が移動するようになつていて中央の円筒形溝 92 を包含している。スピンドル 94 の底部にある円筒形の凹所には、パルプ輪 62 が嵌合される。第一スプリング支持器 96、スプリング 96 の底にある円筒形の凹所に固定されている。本体部分 81 はまた溝 92 と連絡しているより大きい円筒形溝 95 を包含している。第一スプリング支持器 96、スプリング 97 および第二スプリング保持器 98 は室 95 の中におかれている。ねじ止めされたスプリング圧縮キャップ

100 は室 95 の上部内部にあるねじで締められてスプリング 97 を圧縮している。調節スクリュー 102 はキャップ 100 の頂部に挿入され、スプリング 97 にかかる圧縮力を調節するために使われる。

ロングナット 104 はスクリュー 102 を望ましい位置で確実に保持する。ポンネット 106 はスプリング圧縮キャップ 100 の上にねじ止めで被さつてゐる。ガasket 108 はポンネット 106 の底面と本体部分 81 の頂面の間に室 95 に対して液体通路 110 は本体部分 81 の中に置かれ、室 95 と連絡している。管 112 は液体通路 110 の末端にねじ込まれ、室 95 へ入る液体を流出させる。

第 1 図および第 2 図に説明した具体例を操作するに当り、熱可塑性樹脂の粒子はホッパー 11 から直接室 14 へ送り込まれる。しかしながら図を解り易くするために、樹脂がスクリュー 15 の先端を通過するまで室 14 の中に樹脂は図示しなかつた。樹脂粒子はスクリュー提状部分 16 によつて A 帯を通つて送られる。樹脂が室 14 を通過して進む時、樹脂は融解し (室 20 を通つて熱伝導液体が循環することと室を通過する時に発生する摩擦熱の両者によつて) かつスクリュー 15 の軸の直径の増加につれ、室 14 の容積が減少するに実質的加圧下に置かれる。A 帯における樹脂の温度と圧力は樹脂が 18 を通る時に最大となる。

B 帯ではベンタンのような液状の発泡剤が液体噴射器 34-34 のオリフィス 56-56 を通して室 14 へ入り、融解した樹脂を通して急速にかつ均一に分散される。液体噴射器の詳細な操作は後述する。

融解した樹脂は O 帯へ入る時高温であり、かつ液状発泡剤が均一に分散されている。融解した樹脂を通して発泡剤の均一な拡散をさらに確実にするために、樹脂は O 帯の前端において、室 38 を通る加熱流体を循環して加熱される。樹脂が O 帯の後部を通過して進む時、その温度は室 38 を通つている冷却液を循環させることによつて低下される。さらに O 帯における樹脂にかかる圧力はダイの拘束作用によつて増加する。

O 帯を去つた融解樹脂はダイ 40 へ入り、継目のない管 45 として通路 41 から押出される。管 45 は下降するビナロール (図示しない) に導かれ、次いで管 45 を大きな袋に広げるために管 44 を通つて管 45 中へ空気が吹込まれる。

融解した樹脂中へ発泡剤を入れる方法は第 2 図によつて説明される。ベンタンのような発泡剤が B 帯における樹脂に対する圧力より高い圧力で (ポンプは図示しない) 管 86 の中へ送り込まれる。次に発泡剤が液体通路 84、液体通路 58 を通つて液体室 52 へ送られる。この発泡剤はパルプ本体 60 の円錐台へ圧力をおよび、第 2 図に示したような開放位置にパルプを押しやる。次いで発泡剤はオリフィス 56 を通つて排出器の室 14 へ

入る。

室14に入る発泡剤の流れを止めるためには、スプリング97の圧縮力以下に発泡剤に対する圧力を減少しさえすればよい。スプリング保持器96およびスピンドル94を適して作用しているスプリング97はバルブ本体60を開閉位置へ押しやる。その開閉位置において、円錐台形バルブ面68はバルブシート54に対して自身を密封し、円筒形ピン68はオリフィス58に位置する。通常実施に当つて発泡剤は、圧力が0とその最高直の間を振動するピストン作動ポンプによつて、液体噴射器中に送り込まれる。スプリング97の圧縮力はB帯中の樹脂圧力以上に固定され、オリフィス58は液状発泡剤が室14へ流れている時以外はいつても封じられている。この働きで樹脂が室52に流れ込むことを防止し、液体噴射装置を閉塞することを防いでいる。

上記の項から本発明の好ましい具体例において、液状発泡剤は定常の流れにおいては融解した樹脂中には噴射されないで、むしろ断続的あるいは脈動している波動のなかへ噴射される。さらに融解樹脂中へ液体の発泡剤を圧力差動的に押込むには交互に開放しているバルブと閉鎖しているバルブを変えることになる。この作業の正味の効果は融解した樹脂の具なる部分へ異なる深さに液状発泡剤を噴射することになるであろう。液状の発泡剤があらゆる個々の位置から同等にあらゆる方向へ拡散した時に、この噴射の脈強は融解した樹脂を通して液状発泡剤の均一な分布が得られるように仕向けている。

第3図は第2図に示された液体噴射装置34において使用されるノズルの別態を説明している。ノズル150は図151（これは吐出器の壁の一体の部分として動く）、液体室152、ノズル150の室152と吐出器の室との間の連絡をするオリフィス153、および円錐台形バルブシート154を包含している。流体の通路158はノズル150の中に含まれ、流体を室152へ導く。

バルブ（開放状態で示されている）は滑動的にノズル150の中に置かれ、室152の上部を封している。このバルブは本体部分160、軸162、円筒形の延長部163と円筒形延長部163の端につける円錐台形バルブ面164から成つて、バルブ面164とバルブシート154とは、バルブ160が開閉位置にあげられている時にノズルが封じられているように密に送られていく。バルブの軸162は第2図について説明されたと同様にスプリングに対して作動的に付けられているが、具なる所はバルブ面164をバルブシート154と合わせるにはスプリングが伸びた状態にある。

操作に当つて、通常バルブはスプリングの伸張によつて閉鎖位置に保たれる。ペンタンのような発泡剤が管158を通過して液体室152へ送り込まれる。室152中の液体はバルブ面164の上にあつて、室152の液体圧力がスプリングの圧力を越えている時バルブを開放位置にさせ

る。室14への発泡剤の流れを止めるためには、室152中の発泡剤の圧力をスプリングの設定伸力以下に減少しさえすればよい。

下記の実施例は本発明の原理と実際を技術者により明白にさせるために説明する。

#### 実施例 1

第1図に説明した型の装置を用いて、発泡ポリステレンの吹出フィルムをつつた。室14は直径2.5吋、全長120吋である。A帯は長さ50吋、B帯は長さ28"でO帯は長さ42吋である。スクリュウ—提挾部分16はその全長を通じて一定のピッチを持つてゐる。

A帯において、スクリュウ—15の第1の7.5 L/D部分は直径1.76吋の軸で、スクリュウ—15の第二の5 L/D部分は軸の直径が一様1.76吋から2.16吋まで増大し、スクリュウ—15の第三の7.5 L/D部分は軸の直径が2.16吋である。B帯においてはスクリュウ—15は2.16吋の一定直径のルートをもつ。O帯においてはスクリュウ—15の最初の7 L/D部分はルートの直径が2.25吋で、スクリュウ—15の最後の10 L/Dは軸の直径が2.00吋である。室38は長さ約17吋で、室38は長さが約25吋である。

細分されたけい酸カルシウムの1%を混合した約20メッシュのステレン単—ポリマー粒子を毎時117ポンド割合で、ホッパー11から吐出器へ送る。18を通過するようにして融解したステレン単—ポリマーは約390°Fの温度、約2200 p.s.i.の圧力である。B帯においては、ペンタンが融解したステレン単—ポリマー中へ約3000 p.s.i.の圧力で、毎時約8ポンド割合で噴射される。ステレン単—ポリマーがO帯へ入る時に、その温度は約390°Fで、その圧力は約2200 p.s.i.である。ステレン単—ポリマーは、O帯の最初の17吋を通過している間に室38を通過して循環している熱油によつて約390°Fに保持され、次にまたO帯の最後の25吋部を通過している間に室38aを通過して循環している冷却剤によつて約295°Fの温度に冷却される。ステレン単—ポリマーがO帯を去る時の圧力は約2500 p.s.i.である。ステレン単—ポリマーはスクリーンおよびブレーカー—プレート（第1図に示していない）を通過して、約1500 p.s.i.の圧力で型へ入る。毎時約125ポンド割合で吹込発泡ポリステレンフィルムが得られる。このフィルムの密度は毎立方呎に付約6ポンドで、気泡の大多数は直径が約0.01吋以下である。発泡剤ペンタンの代りにn-ブタン、ジクロロ—ジフルオロ—メタンもしくはペンタン—液体炭酸混合物（95/5重量比）を用いて上記の例と比較した結果が得られた。

#### 実施例 2

5%のトリズ（2,3-ジブromoプロピル）ホスフェート5%を含むポリステレンの非発泡シートを実施例1

に説明したと同様の装置を用いて造つた。ただし、(a)吹込フィルムタイプは普通の構造のシート型で置き換え(b)A帯ではスクリューが、スクリュー 15 の第 1 の 7.5 L/D 部で軸の直径 1.90 吋、スクリュー 15 の第二の 5 L/D 部で軸の直径が一様に 1.90 吋から 2.30 吋まで増大し、スクリュー 15 の第三の 7.5 L/D 部で軸の直径が 2.30 吋である。

スチレン単一ポリマー粒子 (約 20 メッシュ) はホッパー 1 から毎時約 125 ポンドの割合で押出器へ送られる。18 を通過する時に融解したスチレン単一ポリマーは約 425°F の温度で約 2200 p.s.i. の圧力の下にある。B 帯において、トリス (2, 3-ジプロモプロピル) ホスファートが融解した単一スチレンポリマー中へ、約 2800 p.s.i. の圧力の下で、毎時約 6.3 ポンドの割合で噴射される。

スチレン単一ポリマーが O 帯へ入る時、その温度は約 425°F で、その圧力は約 2200 p.s.i. である。帯 38 および 38 a を通じて熱油を循環することによつて、スチレン単一ポリマーは O 帯を通る間約 425°F の温度に保持される。スチレン単一ポリマーが O 帯を去る時の圧力は約 2500 p.s.i. である。スチレン単一ポリマーは第 1 図に示されているスクリーンおよびブレイカー・プレートを通り約 1500 p.s.i. の圧力でシート型へ入る。

ポリスチレンシートが毎時 130 ポンドの割合で得られる。トリス (2, 3-ジプロモプロピル) ホスファートはポリスチレンシートの中に均一に分散される。

本発明の押出装置は 3 つの別々の機能をもつ帯もしくは部分を含む押出器 (好ましくは、単なるスクリュー押出器) からなる。押出器の第 1 のもしくはプラスチック帯は樹脂を融解させないで高温、高圧の下で第二帯へ融解した樹脂を送り出す。第一帯におけるスクリューの構造および設計は種々範囲の型がとられるが、典型的には流下の方向へルートの直径を増加している一定のピッチをもつスクリューから成る。加熱装置は通常第一帯において樹脂の融解を行うためのものである。要すれば第一帯は 2 つの要素から成り、例へば第二の押出器のプラスチック帯とそこに融解した樹脂を送る直列に設置されたプラスチック押出器を持つものである。

第二帯スクリューには種々の型がとられるが、通常は一定の直径の軸を持つ一定のピッチをもつスクリューである。さらに第二帯におけるルートの直径は普通第一帯の出口におけるルートの直径と同一かもしくはそれよりわずかに小さいものである。第二帯もしくは噴射帯は融解した樹脂中に液状物質を噴射するための特に設計された装置から成る。かかる噴射装置を多数使用することや室の壁の周囲へ放射状に配置することが望ましい。使用する噴射装置は、融解した樹脂の圧力よりも実質的に圧力の下で、押出器中へ液体を噴射することができる。

融解した樹脂の圧力よりも少くとも約 500 p.s.i. 高い圧力である。この噴射装置にはまた、液体が融解した樹脂中へ噴射されていない時には、液体を送り出すオリフィスを封する要件が含まれる。この特性は融解した樹脂が噴射装置のオリフィスを塞ぐことを防止している。密封するための要件として好ましくは、a 射出オリフィスは、その送入口がバルブ面に接していること、b バルブはオリフィスのバルブ面に対して密接しかつバルブ面を封するように共同的に動作すること、c 第一の固定した圧力装置は、バルブ面と密接した関係においてバルブに働きかつバルブを動かすこと、および d 第二の圧力装置はバルブ面との密接な関係の外においてバルブに働きかつバルブを動かすこと、第二の圧力装置は噴射装置内の液体の圧力に感じかつ圧力によつて動作される。噴射装置内へ融解した樹脂の流れ込むことを防ぐためには、バルブ面に対して密接しかつバルブ面を封するようにバルブを動かす固定した圧力装置が、押出器の第二帯で樹脂の内部に生じた圧力を抑えなければならない。第 1 図および第 2 図において説明された液体噴射装置はこの望ましい操作上の特性を組合せた、現在知られている最上の装置である。

押出器の第三帯は 2 つの機能を行う。先ず融解した樹脂上の圧力は型を通して樹脂を絞り出すに必要な水準まで増大される。第二に融解した樹脂はそれが実質的に型を離れる温度に冷却もしくはある場合には加熱される。樹脂を冷却もしくは加熱するためには、第三帯の後部は少くとも外的熱移動を包含しなければならない。押出装置の第二の長さによつて、時には第三帯の前端で比較的高温の下で融解した樹脂と液体との混合物を保持することが望ましい。結果において外的加熱装置によつて第三帯の前端の室壁を加熱するようにするのがよい。さらにスクリューのルート直径は第三帯の前端において増大され、摩擦熱が樹脂内で発生するであろう。しかしながらこの結果ルートの直径は第三帯の後部においては減少されることが望ましい。

押出装置に付属している型は熱可塑性樹脂を押出すために使われるどんな設計のものでよい。適切な型は技術者にはよく知られ発表されている。

本発明の方法を実施するに當り、樹脂は押出器の第一帯において高温に加熱されかつ加圧下に置かれる。基本的には樹脂が第二帯へ入る時に置かれる。基本的には樹脂が第二帯へ入る時に比較的低い粘度を持つように、樹脂は高温に加熱される。融解した樹脂は粘度が、約  $1.5 \times 10^{-4}$  ポイズ以下で、特に約  $6 \times 10^{-5}$  ポイズ以下になるような温度に加熱しなければならない。実施上第一帯において樹脂を相当な圧力下におくことがよく、典型的には第一帯において樹脂に 1700-2700 p.s.i. 程度の圧力を持たせることが望ましい。

押出器の第二帯において、樹脂は普通第一帯における最高温度に保持される。要すればこの温度に樹脂を保持するために外部からの熱を供給するがよい。樹脂に混合される液状物質は、樹脂自体の内部で生じた圧力よりも実質的に高い圧力で、融解した樹脂中へ噴射される。特に液体は融解した樹脂の圧力よりも少くとも約500 p. s. i.、好ましくは少くとも1000 p. s. i. 高い圧力で、融解した樹脂中へ噴射することが望ましい。かかる高い圧力を用いるのは液体が融解した樹脂中へ相当な深さにまで噴射されるようにするためである。このことは順次に融解した樹脂中へ液体が均一に分散することになる。

押出器の第三帯において融解した樹脂に対する圧力は、型を通じて樹脂を絞り出すために必要な程度に増大される。通常この圧力は少くとも約2500 p. s. i. の程度になる。さらに融解した樹脂は少くとも第三帯の後部において冷却される（希に加熱される）。樹脂が冷却もしくは加熱される正確な温度は押出される樹脂の性質や、樹脂の中へ分散される液体の性質や量等のような各種の条件によつて左右される。固有の排出温度を測定することはこの種の技術に通じている人々の知識で充分である。

押出器の第三帯を出た後、融解した樹脂と液体との均一な混合物は型を通じてフィルム、シート等のような所望の物理的形状に押出される。ポリスチレンと炭化水素発泡剤の混合物が図示したように押出される時、型における押出温度は285°Fないし315°Fにしなければなら

本発明の方法に使用される熱可塑性樹脂はセルロースエーテルおよびセルロースエステル、例えばエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロース・アセトブチレート；ポリカーボネート；ポリアミド；ポリエステル；ポリホルムアルデヒド；ビニルアライドのようなビニルゲン基OH<sub>2</sub>=O<を含むモノマー化合物の単一ポリマーおよびポリマー、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニルゲン；オレフィン例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン；カルボン酸のビニルエステル例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルペンゾエート；ビニルエーテル例えばビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル；不飽和カルボン酸、およびその誘導体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、1個ないし18個の炭素原子を含むアルコールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル；ビニル芳香族化合物例えばスチレン、ビニルトルエン、パラエチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、オルソクロロスチレン、2, 5-ジクロロスチレンおよびビニルナフタレン；および上記の型のビニリデンモノマーとその誘導体例えば無水マレイン酸、ジエチルマレエート、ジブチルマレエート等と

のコポリマー等である。2種もしくはそれ以上の熱可塑性樹脂の混合物、例えばポリスチレンと天然ゴムのようなゴム状エジエンポリマーとの混合物、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー等を使用することができ、また時には好ましい。モノマーのスチレンだけを、もしくはアクリロニトリルのような他のモノマーとの混合物をゴム状のエジエンポリマーの存在の下でグラフト重合して造つたスチレングラフトコポリマーは優先的に使用される。特に少くとも550重量%のスチレンを重合して得られたスチレンポリマー、例えばスチレン単一ポリマーやアクリロニトリル-メチルメタクリレート、アルファ-メチルスチレン、ブタジエン等のようなビニリデンモノマー-スチレンとのコポリマーは好適である。

好適な各種の液状物質は本発明による樹脂中へ混合し得る。要すればワックスのような低融点固体も融解されて本発明の方法によつて樹脂中へ噴射される。2000 p. s. i. ないし3000 p. s. i. の程度の圧力下で、0℃以上の温度において消化し得るような液化ガスもまた固有の条件下で使用し得る。しかし本発明は揮発性液状発泡剤を熱可塑性樹脂中へ混合することにおいて特に価値がある。

本発明に使用し得る発泡剤は、液状において融解した樹脂中へ噴射し得る揮発性化合物である。用いられるこの発泡剤は、非反応性の有機化合物で、熱可塑性樹脂に対して種々溶けるか溶けない位の溶解性をもち、大気中の沸点が約-10℃ないし約100℃の範囲のもので特に約10ないし80℃のものであることが好ましい。これらには例えばブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素例えばエチルクロライド、プロピルクロライド、イソブチルクロライド、ブチルクロライドのようなハロゲン化脂肪族炭化水素や特にジクロロジフルオロメタン、モノクロロ・トリフルオロメタン、トリクロロ・モノフルオロメタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジフルオロエタンのような過クロロフルオロ炭素化合物および米国特許第2848428号の第3段、30行から41行に発表されているこれらに対応する過クロロフルオロ炭素化合物；エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン等のような脂肪族アミン；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、エチルイソプロピルエーテル等のような脂肪族エーテル；アセトアルデヒド等が包含される。使用し得る他の発泡剤の表は米国特許2681321号を参照されたい。上記発泡剤の2種もしくはそれ以上の混合物も使用し得る。良好な結果は脂肪族炭化水素（上述のような）と炭酸ガスとの混合物について得られたと思う。典型的にかような混合物は70重量%ないし98重量%の脂肪族炭化水素とこれに対応して30重量%ないし

異すれば上記の型の発泡剤を主とし、熱可塑性樹脂に  
 対して溶解作用をもつ少量の有機化合物から成る混合物  
 を使用することである。かかる混合物は典型的には70  
 重量%ないし80重量%の発泡剤とこれに対して30重  
 量%ないし20重量%の熱可塑性樹脂とに対して溶解作用  
 もつ有機化合物から成る。熱可塑性樹脂に対して溶解作  
 用をもつ使用されるこれらの有機化合物の典型的なもの  
 として、メチルシクロロイド、スチレンモノマー、ベン  
 ゼン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム等であ  
 る。好ましくはこれらの有機化合物は大气中での沸点が約  
 80℃より高くないことである。

本発明の方法によつて熱可塑性樹脂中へ発泡剤を混合する時、最後に製造される押出された発泡樹脂の気孔の大きさを減少する物質の少量を樹脂と混合することが望ましい。この作用を行う物質の例は細分されたけい酸カルシウムと米国特許第 2911382 号に発表され

上記の説明や実施例や付図は本発明を解明するために発表した。これらを本発明の意図および目的から離れることなく種々変換変更し得ることは技術者には明白である。本発明は特許請求の範囲記載の装置および方法であるが、下記装置および方法を包括するものである。

- 求の範囲第2項記載の装置。

- 2 (1) a) オリフィスと連続してオリフィスの入口におけるパルプシートに於ける液体室と、b) 液体室と連絡している液体通路と、c) 上記の液体室に垂直的に取り付けられ、その上部を封じられたパルプ本体と、d) 配パルプ本体によって覆われ液体室から延びていて第一の円錐台形の面とe) 第一の円錐台形の面から液体室の中へ延びていて上記パルプ本体の円筒形延長部分と、f) 円筒形延長部分によって覆われ、ネジメソの入口においてパルプシートに対して取り付けられた第二の円錐台形の面と、g) 第二の円錐台形の面から延びてオリフィスの中に取付けられた円筒形の面とを含む液体送ノズルと；
- (2) パルプ本体のc)に保持され、パルプ本体と液体を封じた位置に動かすための固定した圧力装置と；
- (3) ノズルの液体室中へ、パルプ本体上に保持されている固定した圧力装置の圧力以上で液体を送入するための装置とを特徴とする上記第2項記載の方法。
- 3 (a) 押出器の第三帯において融解した樹脂と発泡剤の液体との混合物に対する圧力を増加した。押出器の第三帯の少くとも後部において融解した樹脂と発泡剤の液体との混合物を冷却すること。
- (b) 冷却した上記混合物を押出器の第三帯から型に押出して密度の小さい発泡熱可塑性樹脂を造ることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。
- 4 熱可塑性樹脂の、少くとも50重量%においてスチレンを重合させたスチレンポリマーであることを特徴とする上記第3項記載の方法。
- 5 発泡剤の液体が、大気中より約-10℃ないし約100℃の範囲の沸点をもつ脂肪族炭化水素であることを特徴とする上記第4項記載の方法。
- 6 発泡剤の液体が、パーフロロアルコロールであることを特徴とする上記第4項記載の方法。
- 7 発泡剤の液体が、a) 大気中より-10℃ないし100℃の範囲の沸点をもつ脂肪族炭化水素とb) 二酸化水素との混合物であることを特徴とする上記第4項記載の方法。
- 8 a) 押出器の第一帯においてポリスチレンが少くとも約390°の温度までが熱されること、b) 押出器の第二帯を通じて融解したポリスチレンが少くとも390°の温度に保持されていること、c) 押出器の第二帯において融解したポリスチレン中で脂肪族炭化水素と噴射することおよび炭族炭化水素が大気中より約10℃から80℃の範囲の沸点をもつこと、d) 押出器の第三帯において融解したポリスチレンと炭族炭化水素との混合物に対する圧力を増加した後、上記混合物を約285°乃至315°の温度に冷却することを特徴とする上記第4項記載の方法。

- 9 a 押出器の第三帯において融解した樹脂と発泡剤の液体との混合物に対する圧力を増加した後、押出器の第三帯の少くとも後部において融解した樹脂と発泡剤の液体との混合物を冷却すること、b 冷却した上記混合物を押出器の第三帯から型に押出すこと、c 上記混合物が型から押出されるや直ちに急冷することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。
- 10 熱可塑性樹脂が、少くとも50重量%においてステレンを重合させたステレンポリマーであることおよび発泡剤が大気中で約10℃ないし80℃の範囲の沸点をもつ脂肪族炭化水素であることを特徴とする上記第10項記載の方法。

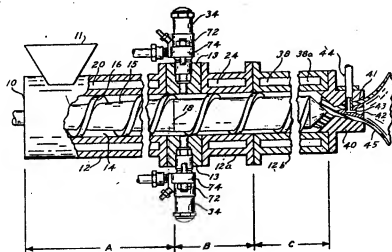
#### 特許請求の範囲

- 1 スクリュー押出器に熱可塑性樹脂を供給すること、この押出器を通じて上記の熱可塑性樹脂を融解させかつ前方へ押し進めること、この融解した樹脂に液体を噴入すること、および該液体を含む樹脂をダイから排出することにより熱可塑性樹脂中へ液状物質を分散した分散体を製造する方法において、1 押出器の第一帯において、融解した樹脂が少くとも約  $1.5 \times 10^4$  ボイズよりも小さい粘度をもつような温度に該樹脂を加熱すること、2 融解した樹脂を押出器の第一帯において少くとも約1700

p. s. i の圧力をかけること、3 融解した樹脂を押出器の第一帯から第二帯へ送ること、4 融解した樹脂を第二帯通過中、実質上記1の段階における所定温度に保持すること、5 押出器の第二帯における融解した樹脂の圧力よりも少くとも約500 p. s. i 高い圧力の下で、押出器の第二帯において融解した樹脂中へ液体を噴入すること、6 融解した樹脂と液体との混合物を押出器第二帯から同第三帯に送ること、7 押出器の第三帯において融解した樹脂と液体との混合物に対する圧力を増加すること、および8融解した樹脂と液体との混合物を押出器の第三帯からダイへ送り出すことを特徴とする。熱可塑性樹脂中へ液状物質を分散させた分散体の製造方法。

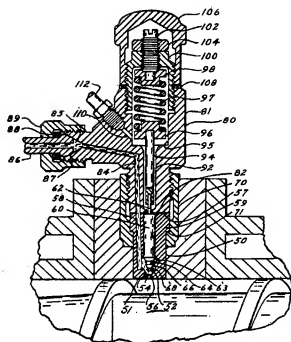
2 1室の排出端に取付けられたダイおよび室の後方帯域中に樹脂を送入する手段を連合して有する細長い室、2上記の室内に取付けられ、室を通過して樹脂を前進させるに適するスクリュー、および3室壁を通過して室内に液体を噴入する手段を組合せてなり、しかも前記液体噴入手段はa 面が室の壁と実質上一体となつている流体送入ノズルと、b 上記ノズルの面内オリフィスと、c 液体が室内に噴射されていない時に上記オリフィスに對する手段とを包含することを特徴とする、熱可塑性樹脂中へ液状物質を分散させた分散体製造用 スクリュー押出装置。

第1図





第 2 図



第 3 图

